

Rec'd PCT/PTO 14 APR 2005

PCT/JP03/02343  
28.02.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10/531165

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年10月16日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-301702

[ST.10/C]:

[JP2002-301702]

出 願 人

Applicant(s):

株式会社ピーアイ技術研究所

REC'D 25 APR 2003

WIPO

PCT

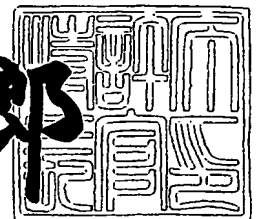
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月 8日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3024714

【書類名】 特許願

【整理番号】 021952

【提出日】 平成14年10月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08C 69/26  
C08C 73/10  
C08G 77/08  
G03F 7/037  
H05K 1/03  
H05K 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区並木一丁目2番の1, 1014

【氏名】 板谷 博

【特許出願人】

【識別番号】 397025417

【氏名又は名称】 株式会社ピーアイ技術研究所

【代理人】

【識別番号】 100089705

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル2  
06区 ユアサハラ法律特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 社本 一夫

【電話番号】 03-3270-6641

【選任した代理人】

【識別番号】 100076691

【弁理士】

【氏名又は名称】 増井 忠次

【選任した代理人】

【識別番号】 100075270

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 泰

【選任した代理人】

【識別番号】 100080137

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 昭男

【選任した代理人】

【識別番号】 100096013

【弁理士】

【氏名又は名称】 富田 博行

【選任した代理人】

【識別番号】 100077506

【弁理士】

【氏名又は名称】 戸水 辰男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 051806

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ピロメリット酸ジ無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物及びジアミノトルエンを含有するブロック共重合ポリイミド溶液組成物及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ピロメリット酸ジ無水物 (1 モル) とジアミノトルエン (1.5～2 モル) との反応生成物である両末端ジアミンのオリゴマーに、ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物と芳香族ジアミンを反応して得られる、四成分以上のブロック共重合ポリイミド、ここで、全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は、1 : 1.00～0.95である、及び

(b) 炭化水素を含む極性溶媒、

からなる、フィルム、感光性ポリイミド、絶縁ワニス、電着用ポリイミド、印刷用ワニス、封止剤、接着剤として使用するブロック共重合ポリイミド組成物。

【請求項2】 (a) ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物 (2 モル) とジアミノトルエン (1～1.5 モル) との反応生成物である両末端酸ジ無水物のオリゴマーに、ピロメリット酸ジ無水物と芳香族ジアミンを反応して得られる、四成分以上のブロック共重合ポリイミド、ここで、ピロメリット酸ジ無水物と芳香族ジアミンのモル比は1 : 1.5～2であり、全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は、1 : 1.00～0.95である、及び

(b) 炭化水素を含む極性溶媒、

からなる、フィルム、感光性ポリイミド、絶縁ワニス、電着用ポリイミド、印刷用ワニス、封止剤、接着剤として使用するブロック共重合ポリイミド組成物。

【請求項3】 四成分以上のブロック共重合ポリイミド溶液の製造方法において、(a) ピロメリット酸ジ無水物 (1 モル) とジアミノトルエン (1.5～2 モル) とを炭化水素を含む極性溶媒中、160～200℃、酸触媒の存在下に反応させ、両末端ジアミンのオリゴマーとする第一段階、

(b) 反応生成物にベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物と芳香族ジアミンを添加して160～200℃に加熱して反応させる第二段階、ここで、全酸ジ

無水物と全芳香族ジアミンのモル比は、1 : 1.00 ~ 0.95である、  
からなる工程を含む前記ブロック共重合ポリイミド溶液の製造方法。

【請求項4】 四成分以上のブロック共重合ポリイミド溶液の製造方法において、

(a) ペンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物 (2モル)、ジアミノトルエン (1 ~ 1.5モル) とを炭化水素を含む極性溶媒中、160 ~ 200℃、酸触媒の存在下に反応させ、両末端酸ジ無水物のオリゴマーとし、

(b) 反応生成物にピロメリット酸ジ無水物及び芳香族ジアミンを添加して160 ~ 200℃に加熱して反応させ、ここで、ピロメリット酸ジ無水物と芳香族ジアミンのモル比は1 : 1.5 ~ 2であり、全テトラカルボン酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は1 : 1.0 ~ 0.95である、

の工程を含む、四成分以上のブロック共重合ポリイミド溶液の製造方法。

【請求項5】 前記ジアミノトルエンに代えて、ビス〔4- (3-アミノフェノキシ) フェニル〕スルホン、ビス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェニル〕スルホン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、9, 9-ビス (4-アミノフェノキシ) フルオレン、3, 5-ジアミノ安息香族、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2-ビス〔3-アミノ-4-フェノキシフェニル〕ヘキサフルオロプロパン及びビス〔3-アミノ-4-フェノキシフェニル〕スルホンからなる群から選択される成分を使用する請求項3記載の製造方法。

【請求項6】 前記ジアミノトルエンに代えて、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2, 2-ビス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、ビス〔4- (3-アミノフェノキシ) フェニル〕スルホン、ビス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェニル〕スルホン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、9, 9-ビス (4-アミノフェノキシ) フルオレン、3, 5-ジアミノ安息香族、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2-ビス〔3-アミノ-4-フェノキシフェニル〕ヘキサフルオロプロパン及びビス〔3-アミノ-4-フェノキシフェニル〕スルホンからなる群から選択される成分を使用する請求項4記載の製造方法。

【請求項7】 前記酸触媒が、 $\gamma$ -バレロラク톤をピリジン及び／又はN-メチルモルホリンからなる二成分触媒である請求項3記載の製造方法。

【請求項8】 前記炭化水素は、トルエン及び／又はキシレンであり、前記極性溶媒は、N-メチルピロリドン、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素及びスルエランからなる群から選択される成分の一つまたは二つを含む液である請求項3又は4記載の製造方法。

【請求項9】 前記ブロック共重合ポリイミドは、前記溶液の全重量を基準として10重量%以上好ましくは15～25重量%であることを特徴とする請求項8記載の製造方法。

【請求項10】 前記極性溶媒が、N-メチルピロリドン、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、テトラメチル尿素、ジメチルスルホキシド、スルホランからなる群から選択される請求項1又は2いずれか記載の組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【産業上の利用分野】

本発明は、ピロメリット酸ジ無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物及びジアミノトルエンを含む溶剤可溶ポリイミドに関する。

特に、本発明は、極性溶媒中、酸触媒を加えて加熱し、遂次重合反応によって四成分以上のブロック共重合ポリイミド溶液組成物及びその製造方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

ポリイミドは高温に長時間耐える材料として知られ、電気絶縁性、機械的強度、耐薬品性にすぐれていて、宇宙航空産業を始めとして、電気、電子機産の部品として広く利用されており、今日の半導体産業では不可欠の材料である。

##### 【0003】

各種のポリイミドが知られているが、最初に市販されたポリイミドである、ピロメリット酸ジ無水物（以後PMDAという）と4，4'-ジアミノジフェニル

エーテル（以後DADEという）から構成されたポリイミドが著名である。一般に芳香族ポリイミドは溶媒に難溶であり、特にPMDAを含有するポリイミドは各種溶媒に対して溶解性が非常に小さい。

#### 【0004】

従って、従来から合成されてきたポリイミドは、極性溶媒、例えばN-メチルピロリドンやN, N-ジメチルアセトアミド中で低温でPMDAとDADEとを反応させて、高分子量、高精度の重縮合体ーポリアミック酸を合成する。ポリアミック酸はポリイミド前駆体であって、これを250～350℃に加熱して脱水、閉環反応によってポリイミドにするのが一般的方法である。

①文献；Polyimide；D. Wilson, H. D. Steinberger, P. M. Morgenrother；Blackie (New York) 1990.

#### 【0005】

ポリアミック酸は溶液中で熱によって分解し、水を添加しても容易に分解する。室温での保存安定性が悪く、冷凍保存の必要がある。ポリアミック酸は溶液中で速やかな分子間交換反応をしているため、他の成分を加えて改質を試みても、ランダム共重合体となり改質の効果が小さい。室温でも変化するため、GPCによる分子量の測定が行われぬ。通常はポリアミック酸の固有粘度測定によってポリアミック酸を特定化している。

#### 【0006】

溶媒可溶のポリイミドは、ポリアミック酸を経由しないで、直接イミド化反応によって、ポリイミドにすることができる。

酸触媒として硫酸やP-トルエンスルホン酸等が用いられるが、これらの酸触媒はイミド化完了後も、ポリイミド溶液中に残存してポリイミド製品の劣化要因となる。従ってポリイミドを沈殿、分離して触媒と分離する必要がある。

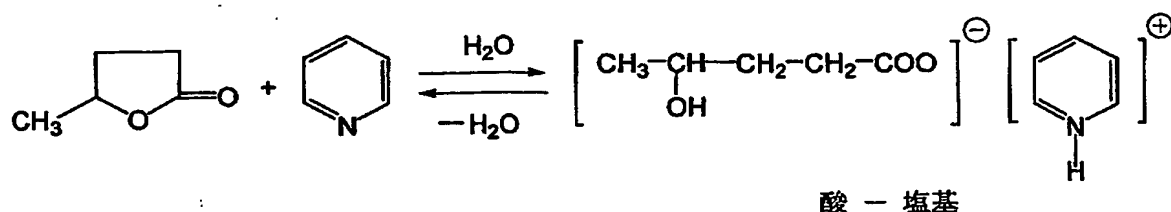
#### 【0007】

本発明の方法では、ラク톤の平衡を利用した酸-塩基触媒を用いて、脱水ーイミド化反応を促進する。

米国特許第5502143号明細書に記載されているように、γ-バロラクトンとピリジン及び／又はN-メチルモルホリンの二成分系触媒を用いる、イミ

ド比が進むと水が生成し、その水がラクTONの平衡に関与して、酸-塩基となり触媒作用を示す。

【化1】



イミド化反応によって生成する水は、極性溶媒中に共存するトルエン又はキシレンと共沸によって系外に除かれる。反応が完結すると、系中の水が消失して、酸-塩基はγ-バレロラクTONとピリジンになり、トルエン又はキシレンと共沸によって系外に除かれ、高純度のポリイミド溶液がえられる。

【特許文献1】

米国特許第5502143号明細書

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

PMDAと芳香族ジアミンよりなるポリイミドは、一般に溶媒に難溶である。これを溶剤可溶化させ、四成分系以上のブロック共重合体を製造する。

溶媒可溶のポリイミドは逐次反応を利用して、多成分系のブロック共重合ポリイミド溶液にすることができる。

本発明はピロメリット酸ジ無水物（以後、PMDAという）、ヘンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物（以後、BTDAという）及びジアミノトルエン（以後、DATという）を含むブロック共重合ポリイミド溶液組成物及びその製造方法に関する。

【0009】

【課題を解決するための手段】

ポリイミドは酸ジ無水物と芳香族ジアミンから構成される。今日、多数の酸ジ無水物及び多数の芳香族ジアミンが製造されていて、これらの組合せによって多数の機能の異なるポリイミドが知られている。更に四成分系以上のブロック共重合ポリイミドは、その数は飛躍的に増加する。



## 【0010】

従来のポリイミドは加工性が難しく、高純度の試薬が要求され、High Performance (高性能)、small Production (少量生産)、High Price (高価格) 製品としての通念があり、ポリイミド利用の拡大の妨げとなっている。

## 【0011】

石油化学の発展によって、ポリイミド原料は安価に大量に供給されるようになった。需要が年々増加するポリイミドは、High Performance (高性能) と共にLow Price (低価格) が要求されている。

## 【0012】

PMDAは石油留分のデュレンの酸化によって製造され、BTDAは石油留分のキシレンとアセトンの縮合物を酸化して製造される。ジアミノトルエンは石油留分のトルエンのニトロ化-還元によって製造される。

これらの安価な原料を用いた、High Performance (高性能)、Large Production (大量生産)、Low Price (低価格) のブロック共重合ポリイミドは市場の期待にそうものである。

ブロック共重合ポリイミドの生産性は、ポリアミック酸の熱イミド化プロセスよりも生産性が10倍以上である。

## 【0013】

ポリイミドの溶剤可溶性について検討する。芳香族ポリイミドより脂肪族ポリイミドは溶解し易い。また含フッ素ポリイミドも溶剤に可溶し易いことが知られている。

溶解性の小さくなる順は、次のとおりである。



酸ジ無水物の違いによる芳香族ポリイミドの溶解性を示すPMDAを含有するポリイミドが、最も難溶性である。PMDAとBTDAの組合せによるポリイミドは或種のジアミンと適当な組成でポリイミドを合成することによって、比較的多くの溶剤可溶性ブロックポリイミドにすることができる。

BCD: ピンクロ(2, 2, 2)-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸ジ無水物

6FDA: 2, 2-ビス〔3, 4-ジカルボキシフェニル〕-1, 1, 1-3,  
3, 3-ヘキサフルオロプロパン=無水物

BPDA: 3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物

#### 【0014】

ポリイミドの溶解性に対する指針として、密度汎関数法(DFT)による分子軌道法によって計算されたモデル分子の記載がある。DFT法で計算した酸ジ無水物の電子受容の序列、DFT法で計算したジアミンの電子供与性の序列が計算されている。

(文献4: 最新ポリイミド; 今井淑夫、横田力男編、NTS(2002)143-153頁)

PMDAは電子受容性が高い。芳香族ジアミンの電子供与性、立体的嵩高さ、立体歪の考案が溶解性ポリイミドの選択に有用である。

#### 【0015】

ポリイミドの製造に用いられる溶媒としては、N-メチルピロリドン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、テトラメチル尿素、ジメチルスルホキシド、スルホランが用いられる。これらに溶解するポリイミドの量は、10重量%以上、好ましくは15~25重量%である。

#### 【0016】

上記、極性溶媒に炭化水素—例えばトルエン、キシレンを添加する。

反応中に生成する水を炭化水素と共沸によって、系外に除きながらイミド化反応を促進する。

#### 【0017】

1モルのPMDAと2モルの芳香族ジアミンとをNMP中15重量%にして加え、酸触媒の存在下に170~180℃に加熱した生成物イミドが沈殿した芳香族ジアミンは次の通りである。

#### 例示1

4-ジアミノベンゼン、

1, 3-ジアミノベンゼン、

4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルピフェニル、  
 2, 4'-ジアミノ-1-メチル-S-トリアジン、  
 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメトキシ-ピフェニル、  
 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルピフェニルスルホン、  
 1, 5'-ジアミノ-ナフタリン、  
 2, 4'-ジアミノフェノール、  
 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシピフェニル、  
 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、  
 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、  
 4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、  
 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、  
 4, 4'-ジアミノ-ベンズアミド、  
 ビス(4-アミノフェノキシ)-1, 4-ベンゼン、  
 2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシフェニル)]プロパン、  
 2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-ヘキサフルオロプロ  
 パン、  
 4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、  
 3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、  
 4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリ  
 ン、等。

## 【0018】

1モルのPMDAと2モルの芳香族ジアミンとをNMP中15重量%になるよ  
 うに加えて酸触媒の存在下、170～180℃に加熱した。生成したポリイミド  
 の溶解した芳香族ジアミン成分を示す。

例示2

2, 4'-ジアミノトルエン、  
 ビス(3-アミノフェノキシフェニル)-1, 3-ベンゼン、  
 ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、  
 9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、

- 3, 5-ジアミノ安息香酸、  
 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジオキシカルボニルジフェニルメタン、  
 2, 2-ビス〔3-アミノ-4-フェノキシフェニル〕ヘキサフルオロプロパン、  
 ビス〔3-アミノ-4-フェノキシフェニル〕スルホン。

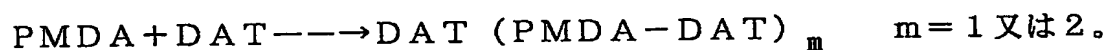
## 【0019】

PMDAとポリイミドを作る芳香族ジアミンの種類によって、例示1は難溶性ポリイミドを生成する。ジアミン成分、例示2は可溶性ポリイミドを生成するジアミン成分を示す。

これらを参照してPMDAを含有する溶解性ブロック共重合ポリイミドの製造方法を検討した。

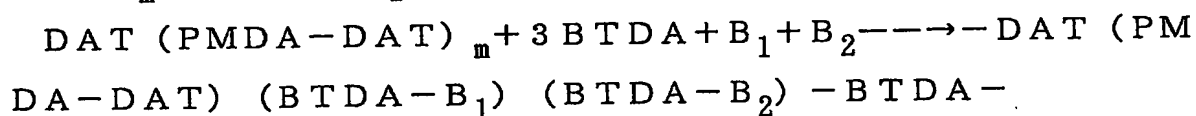
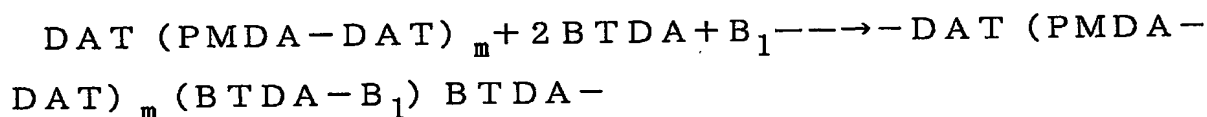
## 【0020】

第一段階の反応では、PMDA（1モル）に対しジアミノトルエン（DAT）（2～1.5モル）とを加えて両末端ジアミンのオリゴマーを生成する。



## 【0021】

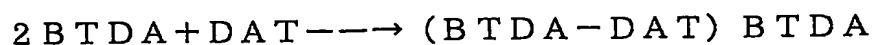
第二段階反応では、BTDAと他のジアミン（ $B_1$ 、 $B_2$ ）を加えてイミド化反応を行う。



全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は1:1.00～0.95、 $B_1$ 、 $B_2$ は例示1及び例示2から選ばれる。

## 【0022】

他の合成方法としては、第一段階の反応として、BTDAとDATを使用する。

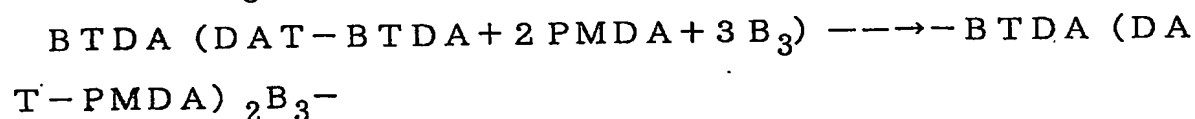
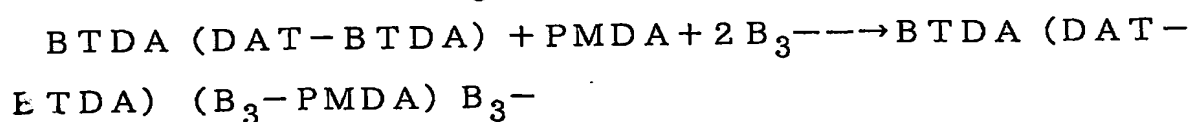


両末端酸ジ無水物のオリゴマーを生成する。

## 【0023】

第二段階では、PMDAとジアミン $B_3$ を加えてイミド化反応を行う。

PMDAに対するジアミン $B_3$ のモル比は1 : 1.5 ~ 2.0である。



全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は1 : 1 ~ 0.95である。

#### 【0024】

(2 BTDA + DAT) のDATの代りに用いられる芳香族ジアミンで下記に示す。

#### 例示3

4, 4-ジアミノジフェニルスルフィド、

ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、

ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、

2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、

2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、

9, 9-ビス(4-アミノフェノキシ)フルオレン、

1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、

2, 4-ジアミノフェノール。

#### 【0025】

第二段階にPMDAと共に使用される芳香族ジアミンは例示1及び例示2の中から選ぶことができる。

#### 【0026】

PMDA、BTDA、DATを含むブロック共重合ポリイミド溶液は、室温で安定であり、水の添加でも容易に分解しない。従ってGPCによる分子量及び分子量分布の測定が行われ10%以内の精度でポリイミドの再現が容易である。

#### 【0027】

これらのブロック共重合ポリイミド溶液は、その組織、種類によって特徴のあ

るポリイミドを生成する。ポリイミドフィルム、絶縁用ワニス、電着ポリイミド、感光性ポリイミド、封止剤、接着剤等々である。原料が安価に且容易に入手でき、製品コストの安価なポリイミドを提供する。

#### 【0028】

##### 【実施例】

以下いくつかの実施例をあげて本発明を詳しく説明する。

なお、種々の酸ジ無水物、芳香族ジアミンの組合せによって、種々の特性ある重縮合物がえられるから、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0029】

##### 【実施例1】

ステンレススチール製の碓型攪拌器をとりつけたガラス製のセパラブル3つ口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取りつけた。窒素ガスを通じながら、上記フラスコをシリコンオイル液につけて加熱、攪拌した。

ピロメリット酸ジ無水物（以下PMDAという）10.91g（50ミリモル）、2,4-ジアミノトルエン（以後DATという）9.17g（25ミリモル）、 $\gamma$ -バレロラクトン1.0g（10ミリモル）、ピリジン1.6g（20ミリモル）、N-メチルピロリドン（以後NMPという）100g、トルエン30gを仕込む。室温で1時間160r.p.mで攪拌後、180℃、156r.p.mで1時間加熱、攪拌する。トルエン-水15mlを除く。1時間空冷、攪拌後、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物（以後BTDAという）16.12g、3,3'-ジメチルベンチジン5.31g（25ミリモル）を添加し更にNMP90g、トルエン10gを加え30分間室温で攪拌した後、180℃、156r.p.mで2時間30分間加熱、攪拌する。20重量%のポリイミド溶液を得る。

反応液の一部をとりガラス板にキャストして、赤外線オーブン中90℃、1時間、180℃、1時間加熱すると黄褐色のフィルムを得た。

この溶液の一部をとり、ジメチルホルムアミドで希釈して、高速液体クロマトグラフィー（東ソー製品）で分子量及び分子量分布を測定した。

ポリスチレン換算の分子量は、最多分子量 (M) 34,200、数平均分子量 (M<sub>n</sub>) 15,800、重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) 57,000、Z平均分子量 (M<sub>z</sub>) 259,000、 $M_w/M_n=3.60$ 、 $M_z/M_n=16.38$ であった。

島津製作所製熱合折装置 TGA-50 及び示差走査熱量計 (DSC) による熱分析を行った、熱分解開始温度 T<sub>m</sub> は 509℃であった。DSC によるガラス転位温度 T<sub>g</sub> は明確でなかった。

【0030】

〔実施例2〕

実施例1と同様に操作して、重縮合物の溶液を得た。

PMDA 5.40 g (25ミリモル)、DAT 6.11 g (50ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 1.0 g (1.0ミリモル)、ピリジン 1.6 g (20ミリモル)、NMP 100 g、トルエン 30 g を実施例1と同様に、ガラス製3つ口フラスコに仕込む。

1時間室温で160 r.p.mで攪拌後、シリコンオイル液につけて180℃、160 r.p.mで1時間加熱、攪拌した。空冷して、150 r.p.mに攪拌する。トルエン-水 20 g を除く、室温でゆっくり攪拌しながら3,5-ジアミノ安息香酸 3.81 g (25ミリモル)、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン 10.82 g (25ミリモル)の粉末を加え、ついでBTDA 24.17 g (75ミリモル)を加える。NMP 150 g、トルエン 10 g を加える。室温で160 r.p.mに1時間攪拌後180℃、160 r.p.mで4時間加熱、攪拌して20重量%のポリイミドを含有する溶液を得た。

GPCによるスチレン換算の分子量を測定した、M 48,400、M<sub>n</sub> 20,000、M<sub>w</sub> 99,600、M<sub>z</sub> 310,700、 $M_w/M_n=4.97$ 、 $M_z/M_n=15.51$ であった。

熱分析を行った。分解開始温度 T<sub>m</sub> 525℃、5%減量する温度は325℃であった。

DSCによるガラス転位温度 T<sub>g</sub> は不明確であった。

【0031】

## [実施例3]

実施例1と同様に操作した。

PMDA 10.91 g (50ミリモル)、DAT 9.17 g (75ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 1.0 g (10ミリモル)、ピリジン 1.6 g (20ミリモル) について NMP 100 g、トルエン 30 g を仕込む。室温で1時間 150 r.p.m 攪拌後 165℃、180 r.p.m で1時間加熱、攪拌した。トルエン—水 20 ml を除く空冷後 30 分間 150 r.p.m まで攪拌し、3,4'-ジアミノフェニルエーテル 5.01 g (25ミリモル)、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、10.27 g (25ミリモル) を加え、ついで BTDA 24.17 g (75ミリモル)、NMP 124 g、トルエン 10 g を加える。室温で 30 分間攪拌し、165℃、180 r.p.m 5 時間加熱、攪拌した。20 重量%のポリイミド溶液を得た。

GPCによって分子量を測定した。M 52,000、M<sub>n</sub> 22,000、M<sub>w</sub> 81,200、M<sub>z</sub> 211,000、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=3.69、M<sub>z</sub>/M<sub>n</sub>=9.57。

熱分析を行った。熱分解開始温度 T<sub>m</sub> 484℃、5%減量の温度は 478℃であった。

DSCによるガラス転位温度 T<sub>g</sub> は 302℃であった。

## 【0032】

## [実施例4]

実施例1と同様に操作し、18重量%のポリイミド溶液を得た。

BTDA 32.23 g (100ミリモル)、DAT 6.11 g (50ミリモル)、バレロラクトン 1.5 g (15ミリモル)、ピリジン 3.2 g (30ミリモル)、NMP 140 g、トルエン 30 g を加え、室温で1時間攪拌後、180℃ 160 r.p.m で1時間加熱、攪拌した。室温に30分間攪拌して、DAT 6.11 g (50ミリモル)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル 10.01 g (50ミリモル) を加え、ついで PMDA 10.91 g (50ミリモル)、NMP 150 g、トルエン 10 g を加えた。室温で1時間攪拌した後、180℃、160 r.p.m で1時間30分間加熱、攪拌した。



GPCによる分子量を測定した。 $M_n$  32,000、 $M_n$  13,800、 $M_w$  86,400、 $M_z$  57,800、 $M_w/M_n=6.27$ 、 $M_z/M_n=41.9$ であった。

反応時間が1時間30分で短いとフィルム特性が少し悪い。従って強いフィルムにするためには3時間以上の加熱が必要である。

### 【0033】

#### 〔実施例5〕

実施例1と同様に操作して、20重量%のブロックポリイミド溶液を得た。

BTDA 16.12 g (50ミリモル)、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン 10.82 g (25ミリモル)、バレロラクトン 1.0 g (10ミリモル)、ピリジン 1.6 g (20ミリモル)、NMP 100 g、トルエン 30 gを仕込み、室温で30分間150 r.p.mで攪拌する。ついで175℃、160 r.p.mで1時間加熱、攪拌する。空冷後30分間攪拌して、130 r.p.mに攪拌しながら、DAT 9.17 g (75ミリモル) ついでPMDA 10.91 g (50ミリモル)を加え、NMP 74 g、トルエン 10 gを加えた。1時間室温にて攪拌した後、180℃、155 r.p.mで2時間30分間加熱、攪拌した。

GPCによる分子量の測定によると、 $M_n$  39,300、 $M_n$  18,700、 $M_w$  86,200、 $M_z$  352,000、 $M_w/M_n=4.62$ 、 $M_z/M_n=19.1$ である。

熱分析を行った。分解開始温度は506℃であった。

DSCによるT<sub>g</sub>の値は明確でなかった。

### 【0034】

#### 〔実施例6〕

実施例1と同様に操作した。

BTDA 16.12 g (50ミリモル)、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン 10.27 g (25ミリモル)、バレロラクトン 1.0 g (10ミリモル)、ピリジン 1.6 g (20ミリモル)、NMP 100 g、トルエン 30 gを仕込み、1時間155 r.p.mで室温に攪拌、溶解する。

ついで175℃、155 r.p.mで1時間加熱、攪拌し、室温にて30分間攪拌する。攪拌(120 r.p.m)しながらDAT 3.06 g (25ミリモル)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル 5.01 g (25ミリモル)を加え、ついでPMDA 5.46 g (25ミリモル)、NMP 115 g、トルエン10 gを加える。室温で30分間攪拌、溶解した後、175℃、155 r.p.mで4時間加熱、攪拌した。このポリイミド溶液は、17重量%である。この一部をとり、ガラス板上に浸延し、90℃、1時間180℃、1時間加熱して強いフィルムを得た。

GPCによる分子量を測定、 $M_4$  5.100、 $M_n$  19.100、 $M_w$  128.100、 $M_z$  579.000、 $M_w/M_n=6.70$ 、 $M_z/M_n=30.3$ 。

DSCによるガラス転位温度 $T_g$ は223℃であった。

#### 【発明の効果】

二成分系触媒の存在下に、PMDA、BTDA、DATを含有する四成分以上のブロック共重合ポリイミドが逐次反応によって製造される。この結果、多数の原料が安価に入手できる各種のポリイミドの製造が可能となった。経済性のよい直接イミド化法を採用して、PMDA-BTDA-DATを含むポリイミドはHigh Performance (高性能)、Large Production (多量生産)、Low Cost (低価格)となり、今後、広く利用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 PMDAと芳香族ジアミンよりなるポリイミドは、一般に溶媒に難溶である。これを溶剤可溶化させ、四成分系以上のブロック共重合体を製造する。

【解決手段】 PMDAと或種のジアミンは、1:2~1.5のモル比で反応すると溶媒可溶のオリゴマーと生成する。二成分系触媒の存在下にPMDA-BTDA-DAT含有の四成分系以上のブロック共重合体が逐次反応によって製造できる。この結果PMDA-BTDA-DATを含有する、四成分以上のブロック共重合ポリイミドは安価に製造される。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [397025417]

1. 変更年月日	2000年11月30日
[変更理由]	住所変更
住 所	神奈川県横浜市金沢区鳥浜町12-5
氏 名	株式会社ピーアイ技術研究所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**